

Approved For Release STAT  
2009/08/31 :  
CIA-RDP88-00904R000100130

Dec

Approved For Release  
2009/08/31 :  
CIA-RDP88-00904R000100130



Вторая Международная конференция  
Организации Объединенных Наций  
по применению атомной энергии  
в мирных целях

A/CONF.15/P/2294

USSR

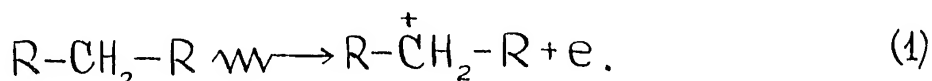
ORIGINAL: RUSSIAN

е подлежит оглашению до официального сообщения на Конференции

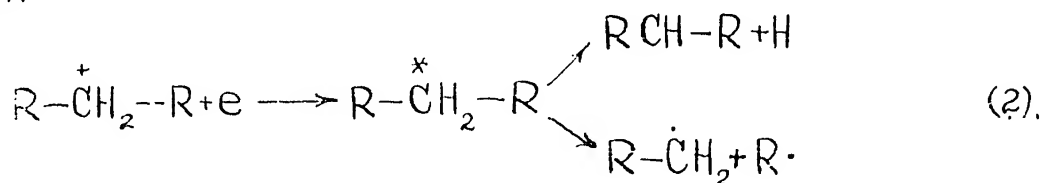
О МЕХАНИЗМЕ СШИВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ  $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ

А.Н.Праведников, Ин Шэн-кан, С.С.Медведев

При взаимодействии  $\gamma$ -кванта с молекулой происходит выбивание электрона с одной из его орбит и, следовательно, образование положительного иона:



При разряде иона тепловым электроном образуются сильно возбужденные молекулы, распадающиеся в дальнейшем с образованием свободных радикалов:



Таким образом, первичным результатом действия излучения на полимер всегда будет или разрыв связи С-С, или отрыв от цепи атома Н (или какого-либо другого атома). Образование поперечных связей должно быть поэтому связано с протеканием вторичных процессов с участием радикалов, образовавшихся по реакции (2).

Исследование кинетики процесса сшивания показало, что скорость этого процесса постоянна во времени, по крайней мере при обычно применяемых дозах, и пропорциональна интенсивности излучения в первой степени. Наиболее простым предположением о механизме сшивания является предположение о том, что образование поперечных связей при

25 YEAR RE-REVIEW

-2-

радиолизе происходит в результате рекомбинации полимерных радикалов, образующихся при разрыве связей С-Н под действием излучения, а также в результате присоединения полимерных радикалов к двойным связям полимерных молекул (уже имеющихся в полимере или образующихся в ходе облучения). Скорость сшивания в этом случае будет очевидно равна

$$v = k_1 n^2 + k_2 n A$$

( $n$  и  $A$  - концентрации радикалов и двойных связей соответственно). Эта схема приводит к экспериментально наблюдаемым соотношениям только при  $n$  и  $A = \text{const}$ .

Накопление в ходе облучения в полимере двойных связей указывает на то, что стационарное состояние в данном случае не достигается ни относительно концентрации двойных связей, ни относительно свободных радикалов (одной из реакций, приводящих к образованию свободных радикалов, является реакция между двойной связью полимерной молекулы и атомарным водородом  $\sim\text{CH}=\text{CH}\sim + \text{H} \rightarrow \sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}\sim$ ).

Следовательно, если бы реакция рекомбинации радикалов и присоединения радикалов к двойным связям играли существенную роль при сшивании, то должно было бы наблюдаться значительное возрастание скорости сшивания во времени. Постоянство скорости во времени указывает на незначительную роль этих бимолекулярных реакций, что, по-видимому, связано с крайне низкими скоростями диффузии полимерных молекул в твердом полимере.

Таким образом, специфической особенностью процесса радиационного сшивания является постоянство скорости сшивания при непрерывно изменяющихся концентрациях свободных радикалов и двойных связей.

Для понимания механизма процессов, приводящих к образованию поперечных связей, необходимо рассмотреть протекающие в облучаемом полимере радикальные реакции, в частности, реакции с участием атомарного водорода.

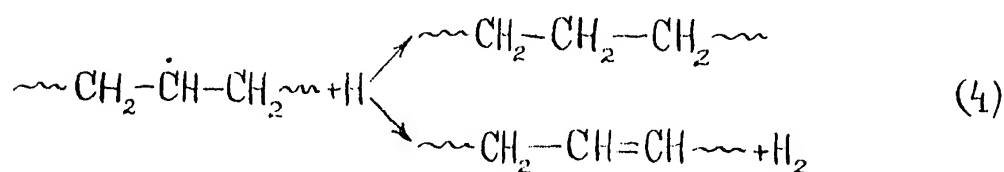
Атомарный водород, образовавшийся в результате разрыва связи С-Н полимерной молекулы под действием излучения, обладает в первый момент повышенной энергией. Этот атом может или растерять свою избыточную энергию, или прореагировать по одной из ниже приведенных реакций:

-3-

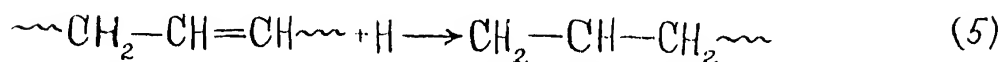
1) взаимодействие с другим атомом водорода



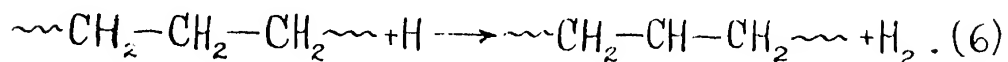
2) взаимодействие с образовавшимися в ходе облучения свободными радикалами



3) взаимодействие с двойными связями



4) отрыв атома водорода от полимерной молекулы



Скорости реакций с участием "горячего" атома водорода будут определяться не столько величинами энергий активации этих реакций, сколько вероятностью столкновения атома водорода с той или иной группировкой, или, другими словами, относительными концентрациями этих группировок. В карбоцепных полимерах концентрация групп  $\text{CH}_2$  на несколько порядков выше концентраций атомов  $\text{H}$ , свободных радикалов или двойных связей, и, следовательно, "горячий" атомарный водород будет реагировать преимущественно по реакции (6) с образованием полимерного радикала в непосредственной близости от места разрыва связи  $\text{C}-\text{H}$ . Рекомбинация таких близко расположенных один от другого первичного радикала и радикала, образовавшегося по реакции (6), приводит к образованию поперечных связей. Скорость сшивания по этому механизму, очевидно, не зависит от температуры образца.

2461  
Реакции с участием атомарного водорода, "растерявшего" свою избыточную энергию, будут подчиняться обычным закономерностям, т.е. их скорости будут определяться как концентрациями реагентов, так и величинами энергий активации. Скорости диффузии газов в полимерах сравнительно невелики и поэтому, принимая во внимание, что концентрации радикалов и связей  $\text{C}=\text{C}$  в полимерах при облучениях очень низки, можно ожидать, что в полимерах типа полиэтилена атомы "холодного" водорода будут реагировать главным образом по реакции (6).

-4-

Радикалы, образовавшиеся в результате реакции (6), протекающей с участием "холодных" атомов водорода, смогут рекомбинироваться с первичными радикалами (образовавшимися при разрыве связей С-Н под действием излучения) только в том случае, если отрыв атома водорода по реакции (6) произошел на сравнительно небольшом расстоянии от места образования атома Н. Скорость сшивания в этом случае будет, очевидно, зависеть от температуры образца, так как повышение температуры будет приводить, с одной стороны, к увеличению вероятности протекания реакции (6) на небольших расстояниях от места разрыва связи С-Н, а с другой, вследствие увеличения подвижности полимерных цепей, к вовлечению в реакцию рекомбинации радикалов, образовавшихся на сравнительно больших расстояниях от места расположения первичного радикала.

Отрыв атома водорода от полимерной цепи (реакция (6)) сопряжен с переходом соответствующего участка цепи от тетраэдрической конфигурации к плоской. В случае полимеров этот переход связан с перемещением участков полимерных цепей, что должно привести к повышению энергии активации реакций (по сравнению с энергиями активации аналогичных реакций в случае низкомолекулярных соединений). Особенно сильное повышение энергии активации, а, следовательно, и снижение скорости сшивания, должно наблюдаться при переходе к застеклованному полимеру.

Приведенные на рис. 1 данные показывают, что скорости сшивания полиэтилена и поливинилхлорида при температурах ниже температуры стеклования  $T_g$  (соответственно  $-80^{\circ}\text{C}$  и  $+80^{\circ}\text{C}$ ) практически не зависят от температуры, т.е. что в этом случае "холодные" атомы водорода практически не участвуют в реакциях, приводящих к образованию поперечных связей. При температурах выше  $T_g$  скорость сшивания возрастает с температурой (в реакцию сшивания вовлекаются "холодные" атомы водорода).

В застеклованных полимерах "холодные" атомы водорода также должны участвовать в реакции (6), однако образующиеся при этом радикалы из-за стерических препятствий не могут прорекомбинировать с первичным радикалом и остаются в полимере в "замороженном" состоянии. Вследствие этого при выдерживании облученных при  $\sim 20^{\circ}\text{C}$  образцов полистирола ( $T_g = 80^{\circ}\text{C}$ ) или поливинилхлорида в течение некоторого времени при  $90-100^{\circ}\text{C}$  наблюдается дополнительное сшивание (табл. 1). Прогрев полистирола при более высокой температуре

-5-

(140-145°C) приводит к снижению степени сшивания (причины этого снижения будут рассмотрены ниже).

Таблица 1

Влияние прогрева на степень сшивания облученных  
( $T^{\circ}$  обл  $25^{\circ}$ ( $^{\circ}$ ) полимеров<sup>х</sup>)

| Доза мр. | Последующая обработка | $\rho_0/\rho^{xx}$ | $n_{np}/n_{\delta np}$ | Примечание |
|----------|-----------------------|--------------------|------------------------|------------|
|----------|-----------------------|--------------------|------------------------|------------|

Поливинилхлорид  
(рассчитано из данных о степени набухания пленок  
в дихлорэтано)

|    |                                    |       |      |                         |
|----|------------------------------------|-------|------|-------------------------|
| 98 | Без прогрева                       | 0,613 |      | Дополнительное сшивание |
| 98 | Прогрев 4 часа<br>при $90^{\circ}$ | 0,685 | 1,76 |                         |

Полистирол  
(рассчитано из данных о степени набухания  
пленок в толуоле)

|                    |                                     |       |       |                            |
|--------------------|-------------------------------------|-------|-------|----------------------------|
| 185                | Без прогрева                        | 0,334 |       | Дополнительное сшивание    |
| 185                | Прогрев 4 часа<br>при $95^{\circ}$  | 0,365 | 1,56  |                            |
| 204                | Без прогрева                        | 0,353 |       | Снижение степени сшивания  |
| 204                | Прогрев 4 часа<br>при $40^{\circ}$  | 0,325 | 0,662 |                            |
| 195                | Без прогрева                        | 0,340 |       | То же                      |
|                    | Прогрев 2 часа<br>при $145^{\circ}$ | 0,283 | 0,400 |                            |
| 225 <sup>xxx</sup> | Образец растворим                   |       |       | Образуется<br>гель-фракция |

х) Число поперечных связей (в условных единицах) рассчитывалось из данных о степени набухания V-образца по уравнению  $n_{np}/n_{\delta np} = (\nu_{\delta np}/\nu_{np})^{5/3}$ , где  $n$  - индексы  $np$  и  $\delta np$  - соответственно прогретый и непрогретый образец.

-6-

- xx)  $l_0/l$  - отношение длины исходного образца к длине набухшего облученного образца.
- xxx) Температура облучения  $130-135^{\circ}\text{C}$ .

Отрыв атома водорода от боковой группировки (метильной, изопропильной и пр.) не связан с перемещением участков полимерных цепей в переходном состоянии и поэтому имеет ту же энергию активации, что и соответствующие реакции в случае низкомолекулярных соединений, причем стеклование полимера не должно оказывать влияния на скорость этой реакции. Поэтому можно ожидать, что в полимерах, содержащих достаточно большое число таких группировок, "холодные" атомы водорода будут принимать участие в реакциях сшивания и ниже температуры стеклования.

С целью проверки этого предположения исследовано действие  $\gamma$ -излучения на полимеры строения  $(-\text{C}_3\text{H}_6-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\sim)_n$ , полученные разложением смеси диазометана и диазоэтана в присутствии  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ . Высокие скорости сшивания этого полимера в застеклованном состоянии ( $T_g = -80^{\circ}\text{C}$ ), в 2,5 раза превышающие скорость сшивания полиметилена при этих условиях, и постоянство скорости сшивания в интервале температур от  $-190$  до  $+35^{\circ}\text{C}$  указывают на то, что в полимерах этого типа не только "горячие", но и "холодные" атомы водорода, практически полностью перехватываются на очень близком расстоянии от места образования первичного радикала.

Возрастание скорости сшивания в 2,7 раза наблюдается и при введении в полистирол в пара-положение изопропильных группировок (изопропильные группировки введены в полистирол обработкой полимера изопропилхлоридом в присутствии  $\text{AlCl}_3$ ) (табл.2).

Таблица 2

Влияние боковых группировок на скорость сшивания полимеров ( $T^{\circ}$  обл.  $25^{\circ}\text{C}$ )

| Доза мр | Полимер                       | $l_0/l^x)$ | $n_{nc}/n_{unnc}^{xx)}$ |
|---------|-------------------------------|------------|-------------------------|
| 200     | полистирол                    | 0,345      | 2,74                    |
| 200     | изопропилированный полистирол | 0,422      |                         |

-7-

- х) См. примечание к табл. 1.  
 хх) Число поперечных связей (в условных единицах). Индексы  $n_c$  и  $n_{nrc}$  - соответственно полистирол и изопропилированный полистирол.

О высоких скоростях реакции (6) в случае полимеров, содержащих боковые группировки, свидетельствует также и тот факт, что прогрев изопропилированного полистирола, облученного в застеклованном состоянии, при температуре выше  $T_c$  не приводит к дополнительному сшиванию (табл.3).

Таблица 3

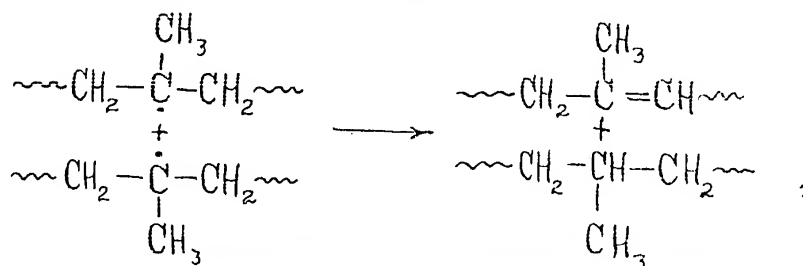
Влияние прогрева на степень сшивания облученного изопропилированного полистирола ( $T_{обл} 25^\circ C$ )

| Доза<br>мр | Последующая<br>обработка          | $\ell_0/\ell^x$ | $\frac{n_{np}}{n_{\delta np}}$ |
|------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| 204        | Без прогрева                      | 0,410           | 1,0                            |
| 204        | Прогрев 4 часа<br>при $100^\circ$ | 0,414           |                                |

- х) См. примечание к табл. 1.

При облучении сополимеров типа  $(-C_3H_6-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-)_n$  при  $35-100^\circ$  наблюдается резкое уменьшение скорости сшивания, сопровождающееся увеличением скорости накопления в полимере транс-винилиденовых двойных связей (оценено по поглощению в области  $964\text{ см}^{-1}$ ) (рис.2). Этот эффект по всей вероятности связан с протеканием реакции передачи цепи, в результате которой радикалы изопропильного типа превращаются в радикалы трет-бутильного типа:

$\sim CH_2-\dot{C}H-CH_2\sim + \sim CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}H-CH_2\sim \rightarrow \sim CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}-CH_2\sim + \sim CH_2-\dot{C}H-CH_2\sim$ ,  
 которые, как известно (1), при взаимодействии друг с другом главным образом диспропорционируют:





-8-

что и приводит к снижению скорости сшивания и к увеличению скорости накопления в полимере двойных связей.

В литературе имеются данные (2) о том, что при облучении изотактического полипропилена  $\left( \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \sim \right)_n$  происходит не сшивание, а деструкция полимерных молекул. Однако этот вывод по всей вероятности ошибочен. Снижение молекулярного веса связано, по-видимому, не с радиационно-химической, а с термической деструкцией, протекающей при нагревании образца до  $150^\circ\text{C}$  при определении его молекулярного веса. Аналогичные результаты были получены нами при прогреве полистирола, облученного при  $\sim 20^\circ\text{C}$ , до  $140-145^\circ\text{C}$  или при облучении полистирола при  $135^\circ\text{C}$ . Приведенные в табл. 1 данные показывают, что в то время как прогрев образца при  $90-95^\circ\text{C}$  увеличивает степень сшивания, прогрев при  $140-145^\circ\text{C}$  заметно ее снижает. Полученные результаты дают основание считать, что определяющим актом в процессах термической деструкции полимеров является акт возникновения свободного радикала внутри цепи.

#### Л и т е р а т у р а

1. Kraus J., Calvert J., J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 5921.
2. Bluck R., Lyous B., Nature, 1957, 180, 1346.

-9-

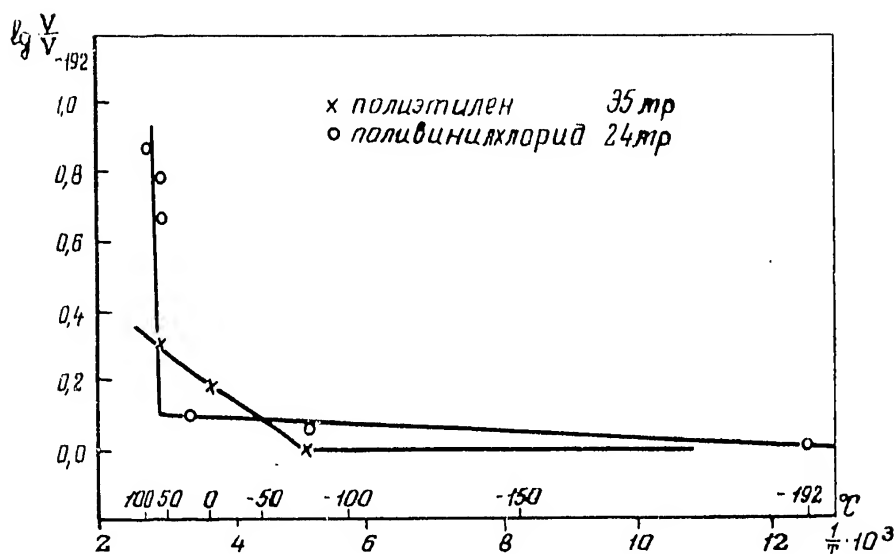


Рис. 1. Влияние температуры на скорость шивания поли-этилена и поливинилхлорида при  $\gamma$ -облучении. Число поперечных связей (в условных единицах) рассчитывалось из данных о набухании образцов в толуоле (полиэтилен) и дихлорэтаноле (поливинилхлорид).  $V$  и  $V_{-192}$  скорости шивания при температуре  $T_c$  и  $-192^\circ\text{C}$  соответственно

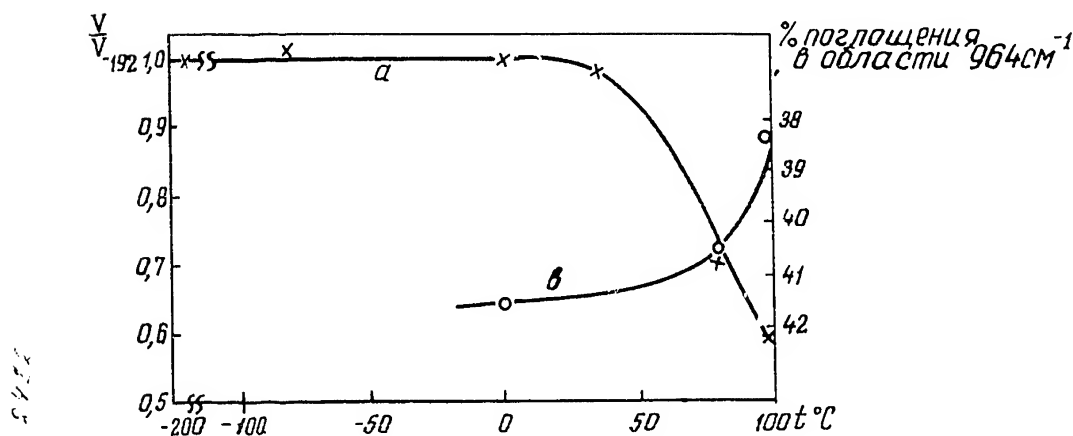


Рис. 2. Влияние температуры на скорость шивания полимера строения  $(-\text{C}_2\text{H}_6-\text{CH})_n$  (кривая а) и на скорость образования транс-виниленовых связей (поглощение в области  $964\text{ см}^{-1}$ ) (кривая б). Скорость шивания рассчитывалась из данных о набухании в толуоле.  $V$  и  $V_{-192}$  скорости шивания при температуре  $T_c$  и  $-192^\circ\text{C}$  соответственно